

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-169553

(43)Date of publication of application : 20.06.2000

(51)Int.Cl.

C08G 59/42

C08F290/14

C08G 59/20

(21)Application number : 10-349600

(71)Applicant : KYOEISHA CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 09.12.1998

(72)Inventor : TAKENAKA NAOI

## (54) HIGH HEAT RESISTANCE RESIN COMPOSITION

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide high heat resistance resin compositions capable of further raising the Tg of an epoxy (meth)acrylate resin.

SOLUTION: High heat resistance resin compositions comprise (a) a (meth) acryloyl group-containing novolak type epoxy resin compound, (b) a carboxyl group-containing (meth)acrylate ester compound, and (c) (i) a radiation radical initiator and (iii) a basic curing agent; (i) a radiation radical initiator, (ii) an organic peroxide and (iii) a basic curing agent; (i) a radiation radical initiator and (iv) a radiation acid generator; or (ii) an organic peroxide and (iii) a basic curing agent.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-169553

(P2000-169553A)

(43) 公開日 平成12年6月20日 (2000.6.20)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード (参考)

C 0 8 G 59/42

C 0 8 G 59/42

4 J 0 2 7

C 0 8 F 290/14

C 0 8 F 290/14

4 J 0 3 6

C 0 8 G 59/20

C 0 8 G 59/20

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号

特願平10-349600

(22) 出願日

平成10年12月9日 (1998.12.9)

(71) 出願人 000162076

共栄社化学株式会社

大阪府大阪市中央区南本町2丁目6番12号

サンマリオン大阪ビル

(72) 発明者 竹中 直巳

奈良県奈良市西九条町5丁目2番地の5

共栄社化学株式会社奈良研究所内

(74) 代理人 100059694

弁理士 安達 光雄 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高耐熱性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 エポキシ (メタ) アクリレート樹脂の T<sub>g</sub> をさらに上昇させることができる高耐熱性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 (a) (メタ) アクリロイル基含有ノボラック系エポキシ樹脂化合物、(b) カルボキシル基含有 (メタ) アクリル酸エステル化合物、及び (c) (i) 放射線ラジカル発生剤及び (iii) 塩基性硬化剤; (i) 放射線ラジカル発生剤、(ii) 有機過酸化物、及び (iii) 塩基性硬化剤; (i) 放射線ラジカル発生剤及び (iv) 放射線酸発生剤; 又は (ii) 有機過酸化物及び (iii) 塩基性硬化剤を含有することを特徴とする高耐熱性樹脂組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) (メタ) アクリロイル基含有ノボラック系エポキシ樹脂化合物、(b) カルボキシル基含有 (メタ) アクリル酸エステル化合物、及び (c) (i) 放射線ラジカル発生剤及び(iii)塩基性硬化剤；(i)放射線ラジカル発生剤、(ii)有機過酸化物、及び(iii)塩基性硬化剤；(i)放射線ラジカル発生剤及び(iv)放射線酸発生剤；又は(ii)有機過酸化物及び(iii)塩基性硬化剤を含有することを特徴とする高耐熱性樹脂組成物。

【請求項 2】 (a) (メタ) アクリロイル基含有ノボラック系エポキシ樹脂化合物がノボラック系エポキシ樹脂に (メタ) アクリル酸をエポキシ基に対して 10～90 当量%の割合で反応させて得られたものであることを特徴とする請求項 1 記載の高耐熱性樹脂組成物。

【請求項 3】 (b) カルボキシル基含有 (メタ) アクリル酸エステル化合物が 1 分子中にカルボキシル基を 2 個以上有し、(メタ) アクリロイル基を 1 個以上有する化合物であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の高耐熱性樹脂組成物。

【請求項 4】 請求項 1～3 のいずれか記載の高耐熱性樹脂組成物の硬化物。

【請求項 5】 (a) (メタ) アクリロイル基含有ノボラック系エポキシ樹脂化合物に、(b) カルボキシル基含有 (メタ) アクリル酸エステル化合物を、(b) 化合物中のカルボキシル基が (a) 樹脂化合物中のエポキシ基に対して 10～100 当量%となるように配合し、この配合物に (c) (i)放射線ラジカル発生剤及び(iii)塩基性硬化剤；(i)放射線ラジカル発生剤、(ii)有機過酸化物、及び(iii)塩基性硬化剤；(i)放射線ラジカル発生剤及び(iv)放射線酸発生剤；又は(ii)有機過酸化物及び(iii)塩基性硬化剤を 1～5 重量%添加することによって得られることを特徴とする請求項 1～3 のいずれか記載の高耐熱性樹脂組成物の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、エポキシ (メタ) アクリレート樹脂の本来有するガラス転移点 (Tg) をさらに上昇させることが可能で、高耐熱化を図ることができる高耐熱性樹脂組成物に関し、さらに詳しくは既存の樹脂材料を用いながら高耐熱化を図ることができ、しかもベース樹脂の Tg を上昇させることによって目的とする Tg を維持しながら必要な物性を得るために第 3 成分の導入が大幅に可能である高耐熱性樹脂組成物に関する。また、本発明の高耐熱性樹脂組成物は必要に応じて放射線と熱、熱と熱の 2 段階硬化が可能であり、これらの特長を利用することによって、プリント配線板プリプレグ用樹脂、ソルダーレジスト、ソルダーマスク、レジスト保護膜や層間絶縁層に代表される電子回路用部材などの高耐熱性を必要とする分野で広く用いることができる。

## 【0002】

【従来の技術】従来より、多官能エポキシ (メタ) アクリレートオリゴマーは、高耐熱性樹脂として広く利用されてきた。しかしながら、近年応用分野における要求特性の高度化は止まることなく、特に電子材料周辺分野においては要求物性はますます厳しくなっている。代表的な要求物性としては、耐熱性、電気特性、吸水性、熱膨張性あるいは密着性などが挙げられ、最近はさらに可撓性も求められてきている。

【0003】これらの要求物性を満たすために新規なエポキシ樹脂が開発されつつあり、例えば従来のフェノールノボラックエポキシ樹脂やクレゾールノボラックエポキシ樹脂に対して高耐熱性や高電気特性等を与えるものとしてナフタレン骨格含有ノボラックエポキシ樹脂、トリフェノールメタン系ノボラックエポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン骨格含有ノボラックエポキシ樹脂、水添ナフタレンフェノールノボラックエポキシ樹脂、ブタジエンフェノール系エポキシ樹脂等が提案されている。これらエポキシ樹脂を用いて感光性樹脂に変性することによって、汎用のエポキシアクリレート樹脂より高機能化を図ることができる。

【0004】しかしながら、これらの樹脂単体で全ての要求特性が満たされるわけではなく、上述のような物理特性や電気特性等の改善のため、第 3 成分として無機・有機フィラー、架橋材、オリゴマー・ポリマー等の樹脂が組成物として配合される。こうして得られる組成物は物理特性や電気特性等の改善が認められはするが、ベースとなる樹脂に対して Tg や硬化性が犠牲になる場合が多い。この場合、多官能モノマーを配合するが、いずれの特性も満足させることは不可能である場合が多い。さらに、上記のような新規なエポキシ樹脂は総じて色数が高く、黒褐色が多い。このために感光性樹脂として、あるいは光学関連の分野等では使用できず用途に制限が生じてしまう。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明はかかる従来技術の現状に鑑み創案されたものであり、その目的はエポキシ (メタ) アクリレート樹脂の Tg をさらに上昇させることができる高耐熱性樹脂組成物及びその製造方法を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は、かかる目的を達成するために鋭意検討した結果、本発明の完成に至った。即ち、本発明は (a) (メタ) アクリロイル基含有ノボラック系エポキシ樹脂化合物、(b) カルボキシル基含有 (メタ) アクリル酸エステル化合物、(c) (i)放射線ラジカル発生剤及び(iii)塩基性硬化剤；(i)放射線ラジカル発生剤、(ii)有機過酸化物、及び(ii)塩基性硬化剤；(i)放射線ラジカル発生剤及び(iv)放射線酸発生剤；又は(ii)有機過酸化物及び(iii)塩基

性硬化剤を含有することを特徴とする高耐熱性樹脂組成物である。また、本発明は上記高耐熱性樹脂組成物の硬化物である。また、本発明は (a) (メタ) アクリロイル基含有ノボラック系エポキシ樹脂化合物に、(b) カルボキシル基含有 (メタ) アクリル酸エステル化合物を、(b) 化合物中のカルボキシル基が (a) 樹脂化合物中のエポキシ基に対して 10～100 当量%となるように配合し、この配合物に (c) (i) 放射線ラジカル発生剤及び (iii) 塩基性硬化剤；(i) 放射線ラジカル発生剤、(ii) 有機過酸化物、及び (iii) 塩基性硬化剤；(i) 放射線ラジカル発生剤及び (iv) 放射線酸発生剤；又は (ii) 有機過酸化物及び (iii) 塩基性硬化剤を 1～5 重量%添加することによって得られることを特徴とする高耐熱性樹脂組成物の製造方法である。

【0007】かかる高耐熱性樹脂組成物を提供することにより、従来特殊なエポキシ樹脂を用いなければ満足できなかった用途においては、汎用のエポキシ樹脂を用いても同様な効果が期待でき、さらに、今後のますます高度化する要求特性に対応するために最新のエポキシ樹脂材料をさらに高機能化することが期待でき、いずれにおいても使用される材料の選択枠が大幅に広げられることになる。また、他の必要な特性を補うべく第3成分をより多く導入することも可能となり、目的や用途、要求物性に応じた材料設計の自由度を大幅に増すことができる。

【0008】例えば高耐熱性が必要とされる分野では、T<sub>g</sub>が200℃を越える材料はポリイミドや一部の特殊な材料に限定され、さらに電気特性、硬化性、接着性、可撓性等を付与するためには、多官能モノマーやフィラー、ポリマー等の第3成分を導入することが必要不可欠となるが、上述のようにベースとなる樹脂のT<sub>g</sub>に対して組成物のそれは低下してしまう場合が多く、さらに感光性樹脂として、光学関連分野での使用においては、使用可能な耐熱性樹脂が限定されている現状がある。従って、総じていずれの特性も満足させることは不可能である場合が多く、しかも限られた狭い範囲で使用樹脂を選択していたが、本発明の高耐熱性樹脂組成物によってこれらの問題が解決される。

#### 【0009】

【発明の実施の形態】本発明で使用する (a) (メタ) アクリロイル基含有ノボラック系エポキシ樹脂化合物としては、例えばノボラック系エポキシ樹脂として汎用のフェノール、クレゾール系からナフタレンフェノール系、トリフェノールメタン系、ジシクロペンタジエンフェノール系、水添ナフタレンフェノール系、ブタジエンフェノール系等の1分子中にエポキシ基を平均2個以上、好ましくは3個以上有しているものを選択し、これに (メタ) アクリル酸をエポキシ基に対して10～90 当量%反応させて得られたものが挙げられる。

【0010】本発明で使用する (b) カルボキシル基含

有 (メタ) アクリル酸エステル化合物としては、例えば (メタ) アクリル酸のエチレン (プロピレン) オキサイド付加物や多価アルコールを部分 (メタ) アクリレート化することによって得られる水酸基含有多官能 (メタ) アクリレートにカルボン酸無水物を付加させることにより得られる化合物、1分子中にエポキシ基を2個以上含むエポキシ樹脂のエポキシ (メタ) アクリレートの水酸基に対し、カルボン酸1無水物を反応させて得られる化合物などが挙げられる。前記カルボン酸無水物としては、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、ピフェニルテトラカルボン酸無水物等が挙げられ、前記カルボン酸1無水物としては、無水コハク酸、無水マレイン酸、(水添) 無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸等が挙げられる。(b) 成分は (a) 成分中のエポキシ基に対して (b) 成分中のカルボキシル基が10～100 当量%となるように配合することが好ましい。

【0011】硬化収縮や熱による線膨張係数等の制御、基材密着性や硬化性の制御、電気特性や吸湿性の制御等の特性を付与するために本発明の耐熱性樹脂組成物に添加する第3成分としては、無機フィラー (例えば炭酸カルシウム、硫酸バリウム、タルク、雲母等)、官能基含有ポリマー (例えば分子量は数千から数万で、官能基として (メタ) アクリロイル基、エポキシ基、カルボキシル基、水酸基等を有する単独または複数種の組み合わせ)、熱可塑性ポリマー (例えば芳香族ポリエステル、芳香族ポリエーテル)、多官能モノマー (例えばジシクロペンタジエンジ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレート等) 等の単独あるいは組み合わせが挙げられる。

【0012】本発明の耐熱性樹脂組成物は、(a) 成分及び (b) 成分によって (メタ) アクリル性2重結合とエポキシ基 (オキシラン環) およびカルボキシル基を有するが、(c) (i) 放射線ラジカル発生剤及び (iii) 塩基性硬化剤；(i) 放射線ラジカル発生剤、(ii) 有機過酸化物、及び (iii) 塩基性硬化剤；(i) 放射線ラジカル発生剤及び (iv) 放射線酸発生剤；又は (ii) 有機過酸化物及び (iii) 塩基性硬化剤を使用することにより種々の硬化形態を選択することができる。例えば (i) 放射線ラジカル発生剤と (iii) 塩基性硬化剤、又は (i) 放射線ラジカル発生剤と (ii) 有機過酸化物と (iii) 塩基性硬化剤を予め添加しておくことによって、放射線硬化と熱硬化の2段階で硬化することができ、また、(ii) 有機過酸化物と (iii) 塩基性硬化剤を添加しておくことによって、熱による1段階または2段階硬化が可能である。さらに、(i) 放射線ラジカル発生剤と (iv) 放射線酸発生剤を添加することによって、放射線硬化のみを使用することも可能である。(c) 成分のうち、(i) 放射線ラジカル発生剤としては、2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジ

10

20

30

40

50

フェニルエタン-1-オン (イルガキュア 651、チバスペシャリティケミカルズ (株))、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン (イルガキュア 184、チバスペシャリティケミカルズ (株))、ベンゾフェノン、2-メチル-1-[4 (メチルチオ) フェニル]-2-モンフォリノプロパノン-1 (イルガキュア 907、チバスペシャリティケミカルズ (株))、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン (ダロキュア 1173、チバスペシャリティケミカルズ (株)) などの単独あるいは組合せが考えられ、(ii) 有機過酸化物としては、t-ブチルパーオキシピバレート、t-ブチルパーオキシベンゾエート、t-ブチルパーオキシアセテート等のパーオキシエステル類、ハイドロパーオキサイド類としてクメンハイドロパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド等のハイドロパーオキサイド類、ジ-t-ブチルパーオキサイド等のジアルキルパーオキサイド類、ケトンパーオキサイド類、ジアシルパーオキサイド類、ジカーボネートパーオキサイド類、パーオキシケタール類などが考えられ、(iii) 塩基性硬化剤としては、3 置換ホスフィン類 (例えばトリフェニルホスフィン、トリブチルホスフィン等)、3 アミン類 (例えばトリエチルアミン、ジメチルベンジルアミン等)、イミダゾール類 (例えば 2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-シアノメチルイミダゾール等) 等が考えられ、(iv) 放射線酸発生剤としては、アリールジアゾニウム塩系、ジアリールヨードニウム塩系、トリアリールスルホニウム塩系、トリアリールホスホニウム塩系等の対イオンが  $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{AsF}_6^-$ 、 $\text{SbF}_6^-$  等で構成される塩が考えられる。(c) 成分は (a) 成分と (b) 成分の配合物に対して 1~5 重量% 添加されることが好ましい。

【0013】放射線と熱の 2 段階硬化の場合は必要に応じて放射線硬化の際、任意にパターンニングできるため、版材やソルダーレジスト、ソルダーマスクや層間絶縁層に代表される電子回路用部材等に適用でき、熱のみの硬化の場合は、フィルムとして、あるいはコーティング材として、耐熱性を必要とする部分の絶縁材や保護膜などに適用できる。また、放射線硬化のみの用途は従来の感光性樹脂用途で耐熱性を付与でき、従来から検討され用いられている分野での更なる機能化として、新規あるいは特殊な用途への応用といった位置づけで広く活用することが期待できる。

#### 【0014】

【実施例】本発明を以下の合成例、比較合成例、実施例及び比較例により説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、合成例、比較合成例、実施例及び比較例中などに表示される部は、全て重量部を示す。

#### 【0015】合成例 1

溶剤としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 300 部に、2-ヒドロキシエチルアクリレート 120 部と無水トリメリット酸 192 部を、触媒としてジメチルベンジルアミン 4.0 部、重合禁止剤としてハイドロキノンモノメチルエーテル 0.5 部の存在下、80~90℃で 3 時間反応させ、アクリロイル基 1 個、カルボキシル基 2 個を含有した化合物を得た。このときの酸価は 189 ( $\text{KOHmg/g}$ ) であった。

#### 【0016】合成例 2

溶剤としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 180 部に、2-ヒドロキシエチルアクリレート 114 部とピロメリット酸 2 無水物 103 部を、触媒としてジメチルベンジルアミン 3 部、重合禁止剤としてハイドロキノンモノメチルエーテル 0.2 部の存在下、80~90℃で 3 時間反応させ、アクリロイル基 2 個、カルボキシル基 2 個を含有した化合物を得た。このときの酸価は 140 ( $\text{KOHmg/g}$ ) であった。

#### 【0017】合成例 3

溶剤としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 275 部に、2-ヒドロキシエチルアクリレート 287 部とビフェニルテトラカルボン酸 2 無水物 353 部を、触媒としてジメチルベンジルアミン 3 部、重合禁止剤としてハイドロキノンモノメチルエーテル 0.2 部の存在下、80~90℃で 3 時間反応させ、アクリロイル基 2 個、カルボキシル基 2 個を含有した化合物を得た。このときの酸価は 160 ( $\text{KOHmg/g}$ ) であった。

#### 【0018】合成例 4

溶剤としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 120 部に、フェノールノボラックエポキシ樹脂 (エポキシ当量 190 ( $\text{g/eq}$ )) 300 部とアクリル酸 28 部を、触媒としてトリフェニルホスフィン 2 部、重合禁止剤としてハイドロキノンモノメチルエーテル 0.2 部の存在下、90~100℃で 5 時間反応させ、エポキシ当量 360 ( $\text{g/eq}$ ) の部分アクリル化エポキシ樹脂を得た。

#### 【0019】合成例 5

溶剤としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 120 部に、フェノールノボラックエポキシ樹脂 (エポキシ当量 190 ( $\text{g/eq}$ )) 300 部とアクリル酸 57 部を、触媒としてトリフェニルホスフィン 2 部、重合禁止剤としてハイドロキノンモノメチルエーテル 0.2 部の存在下、90~100℃で 6 時間反応させ、エポキシ当量 620 ( $\text{g/eq}$ ) の部分アクリル化エポキシ樹脂を得た。

#### 【0020】合成例 6

溶剤としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 120 部に、フェノールノボラックエポキシ樹脂 (エポキシ当量 190 ( $\text{g/eq}$ )) 300 部とアクリル酸 85 部を、触媒としてトリフェニルホスフィン 2

部、重合禁止剤としてハイドロキノンモノメチルエーテル 0.2 部の存在下、90～100℃で 8 時間反応させ、エポキシ当量 1300 (g/e q) の部分アクリル化エポキシ樹脂を得た。

#### 【0021】合成例 7

溶剤としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 340 部に、クレゾールノボラックエポキシ樹脂 (エポキシ当量 215 (g/e q)) 430 部とアクリル酸 72 部を、触媒としてトリフェニルホスフィン 3.5 部、重合禁止剤としてハイドロキノンモノメチルエーテル 0.3 部の存在下、90～100℃で 6 時間反応させ、エポキシ当量 850 (g/e q) の部分アクリル化エポキシ樹脂を得た。

#### 【0022】合成例 8

溶剤としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 200 部に、ジシクロペンタジエンフェノールノボラックエポキシ樹脂 (エポキシ当量 250 (g/e q)) 500 部とアクリル酸 71 部を、触媒としてトリフェニルホスフィン 3.3 部、重合禁止剤としてハイドロキノンモノメチルエーテル 0.3 部の存在下、90～100℃で 6 時間反応させ、エポキシ当量 800 (g/e q) の部分アクリル化エポキシ樹脂を得た。

#### 【0023】合成例 9

溶剤としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 140 部に、トリフェノールメタンノボラックエポキシ樹脂 (エポキシ当量 170 (g/e q)) 345 部とアクリル酸 73 部を、触媒としてトリフェニルホスフィン 2.5 部、重合禁止剤としてハイドロキノンモノメチルエーテル 0.3 部の存在下、90～100℃で 6 時間反応させ、エポキシ当量 540 (g/e q) の部分アクリル化エポキシ樹脂を得た。

#### 【0024】合成例 10

溶剤としてプロピレングリコールモノメチルエーテル 317 部に、イソボルニルメタクリレート (共栄社化学 (株) 製ライトエステル I B-X) 73 部、メタクリル酸 (共栄社化学 (株) 製ライトエステル A) 71 部、フェノキシエチルメタクリレート (共栄社化学 (株) 製ライトエステル PO) 68 部及び t-ブチルパーオキシビバレート 2 部を、70℃で 2 時間かけて滴下し、80℃で 3 時間熟成した。ここにグリシジルメタクリレート (共栄社化学 (株) 製ライトエステル G) 68 部、触媒としてジメチルベンジルアミン 3 部、重合禁止剤としてハイドロキノンモノメチルエーテル 0.3 部を添加して、100～120℃で 5 時間反応させ、酸価 30 (KOHmg/g)、分子量 70000 のポリマーを得た。

#### 【0025】合成例 11

溶剤として 2-ブタノン 180 部に、2-ヒドロキシエチルアクリレート 114 部とピロメリト酸 2 無水物 103 部を、触媒としてジメチルベンジルアミン 3 部、重合禁止剤としてハイドロキノンモノメチルエーテル 0.2

部の存在下、80～90℃で 3 時間反応させ、アクリロイル基 2 個、カルボキシル基 2 個を含有した化合物を得た。このときの酸価は 143 (KOHmg/g) であった。これにビスフェノール A ジグリシジルエーテル 87 部添加し、80～90℃で 8 時間反応させ、アクリロイル基 4 個、カルボキシル基 2 個を含有した化合物を得た。このとき、酸価は 58 (KOHmg/g)、エポキシ当量が 20000 (g/e q) であった。

#### 【0026】比較合成例 1

溶剤としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 340 部に、クレゾールノボラックエポキシ樹脂 (エポキシ当量 215 (g/e q)) 430 部とアクリル酸 145 部を、触媒としてトリフェニルホスフィン 4 部、重合禁止剤としてハイドロキノンモノメチルエーテル 0.3 部の存在下、90～100℃で 12 時間反応させ、エポキシアクリレート樹脂を得た。

#### 【0027】比較合成例 2

溶剤としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 200 部に、ジシクロペンタジエンフェノールノボラックエポキシ樹脂 (エポキシ当量 250 (g/e q)) 500 部とアクリル酸 145 部を、触媒としてトリフェニルホスフィン 3.3 部、重合禁止剤としてハイドロキノンモノメチルエーテル 0.4 部の存在下、90～100℃で 14 時間反応させ、エポキシアクリレート樹脂を得た。

#### 【0028】実施例 1～11、比較例 1～6

これら合成例 1～11 及び比較合成例 1, 2 で得られたものを表 1 の記載に基づいて配合し、実施例 1～11 及び比較例 1～6 の配合物を得た。これらの配合物に t-ブチルパーオキシベンゾエート及び 2-エチル-4-メチルイミダゾールをそれぞれ樹脂分に対して 2 重量% 添加し、70℃-1 時間、150℃-1 時間、180℃-1 時間かけて硬化した。以下にその評価方法とともに結果を示す。

【0029】(ガラス転移点 (Tg)) 実施例、比較例で得た硬化物を動的粘弾性試験器 (引っ張りモード、1 Hz) にて測定し、T<sub>an</sub> δ のピークトップの値をガラス転移点 (Tg) として表示した。

【0030】(弾性率温度依存性) Tg 測定の際、T<sub>an</sub> δ のピーク高さから、0.1 以上を H、0.05～0.1 を M、0.05 以下を L と表示した。

【0031】(誘電率) 銅板上に実施例、比較例で得た組成物を塗布し、硬化後、インピーダンスアナライザーで測定して、誘電率を算出した。

【0032】(吸水率) 実施例、比較例で得た硬化物を 100℃の沸騰水に 1 時間浸漬し、前後の重量を測定した値から重量の増加した割合を算出した。

#### 【0033】

#### 【表 1】

表 1 (その1)

配 合	実施例 1	実施例 2	実施例 3
	合成例 1 の化合物 100 部	合成例 2 の化合物 100 部	合成例 3 の化合物 100 部
	合成例 5 の化合物 200 部	合成例 5 の化合物 150 部	合成例 5 の化合物 160 部
T <sub>g</sub>	184℃	240℃	236℃
吸水率	2.21%		
誘電率	2.0	2.7	2.9
弾性率温度依存性	H	L	L

配 合	実施例 4	実施例 5	実施例 6
	合成例 2 の化合物 100 部	合成例 2 の化合物 100 部	合成例 2 の化合物 100 部
	合成例 4 の化合物 90 部	合成例 5 の化合物 310 部	合成例 5 の化合物 300 部
T <sub>g</sub>	260℃<	202℃	210℃
吸水率			
誘電率			2.6
弾性率温度依存性	L	L	L

配 合	実施例 7	実施例 8	実施例 9
	合成例 11 の化合物 100 部	合成例 2 の化合物 100 部	合成例 2 の化合物 100 部
	合成例 5 の化合物 60 部	合成例 5 の化合物 230 部	合成例 7 の化合物 200 部
T <sub>g</sub>	204℃	170℃	212℃
吸水率			0.73%
誘電率	2.8	3.0	2.4
弾性率温度依存性	L	H	L

配 合	実施例 10	実施例 11
	合成例 2 の化合物 100 部	合成例 2 の化合物 100 部
	合成例 9 の化合物 130 部	合成例 8 の化合物 200 部
T <sub>g</sub>	236℃	187℃
吸水率	1.75%	0.85%
誘電率	2.6	2.7
弾性率温度依存性	L	M

【表 2】

表 1 (その2)

配 合	比較例 1	比較例 2	比較例 3
	合成例 5の化合物 100 部	比較合成例 1の化合物 100 部	合成例 7の化合物 100 部
Tg	150℃	196℃	200℃
吸水率	1.09%		1.38%
誘電率	3.2		3.0
弾性率温度依存性	M	H	H

配 合	比較例 4	比較例 5	比較例 6
	合成例 9の化合物 100 部	比較合成例 2の化合物 100 部	合成例 8の化合物 100 部
Tg	210℃	177℃	188℃
吸水率	1.28%		0.75%
誘電率	2.9		2.5
弾性率温度依存性	M	H	H

【0034】次に実施例2の配合物に関して以下のUV硬化性と2段階硬化性(その1)(その2)の試験を行った。その評価方法とともに結果を示す。

【0035】(UV硬化性)実施例2の配合物の樹脂分100部に対しIrgacure184(チバスペシャリティケミカルズ(株)製)3部と2-エチル-4-メチルイミダゾール2部を添加し混練した後、バーコーダーにより塗布し、減圧下70℃、0.5時間乾燥し、膜厚約80μmのフィルムを得、これを、高圧水銀灯を用いて600mj/cm<sup>2</sup>の光量で露光し、アセトン洗浄後、乾燥したところ、UVによるパターンニングが確認された。

【0036】(2段階硬化性その1)上記UV照射試験片をさらに180℃・2時間硬化したものについて熱分析を行い、熱硬化物と同じ耐熱性を確認した。

【0037】(2段階硬化性その2)実施例2の配合物の樹脂分100部に対しt-ブチルパーオキシベンゾエート2部と2-エチル-4-メチルイミダゾール2部を添加・混練した後、バーコーダーにより塗布し、70℃で30分、100℃で30分硬化したもの<C>、及びさらに180℃で2時間熱硬化したもの<D>をそれぞれ動的粘弾性測定装置により常温での弾性率を測定した。<C>、<D>の弾性率はそれぞれ2.8E8、2.8E9であり、2段階硬化が可能であることを確認

した。

【0038】

20 【発明の効果】以上詳述したように、本発明の耐熱性樹脂組成物は、他の物性(実施例では吸水率や誘電率)を維持または向上させながら、エポキシ(メタ)アクリレート樹脂が本来有するガラス転移点を大幅に向上させ、さらに/又は弾性率の温度依存性を低減させることが可能であり、耐熱性に優れた樹脂として有用である。さらに、実施例では汎用の原料エポキシ樹脂等を用いているが、その他に耐熱性に優れたエポキシ樹脂や酸無水物を用いることにより、より耐熱性に優れた化合物を得ることが可能である。従って、放射線と熱の2段階硬化の場合には必要に応じて放射線硬化の際、任意にパターンニングできるため、版材やソルダーレジスト、ソルダーマスクや層間絶縁層に代表される電子回路用部材等に適用でき、熱のみの硬化の場合は、フィルムとして、あるいはコーティング材として、耐熱性を必要とする部分の絶縁材や保護膜などに適用できる。また、放射線硬化のみの用途は従来の感光性樹脂用途で耐熱性を付与でき、従来から検討され用いられている分野での更なる機能化として、新規あるいは特殊な用途への応用といった位置づけで広く活用することが期待できる。



フロントページの続き

F ターム(参考) 4J027 AE01 AE03 BA07 BA19 BA23  
BA24 BA26 BA27 BA28 CA06  
CA10 CA14 CA16 CA18 CA23  
CA25 CA26 CA27 CB04 CB10  
CD10  
4J036 AF09 DB28 DB29 DC05 DC41  
DD07 FB03 GA01 GA03 GA04  
GA06 GA26 HA01